

学校编码: 10384
学号: 19820111152816

分类号_____
UDC____ 密级_____

廈門大學

碩 士 学 位 论 文

激光干涉光刻法制备 SiO_2 光子晶体薄膜

Fabrication of SiO_2 Photonic Crystal Layers By Laser
Interference Lithography

陈辰

指导教师姓名: 吴正云 教授

专 业 名 称: 电子与通信工程

论文提交日期: 2014 年 4 月

论文答辩时间: 2014 年 5 月

学位授予日期: 2014 年 6 月

答辩委员会主席: ____

评阅人: ____

2014 年 4 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

光电器件如光电探测器、LED 发光二极管、太阳能电池等在我们的生活中有着非常广泛的应用，人们通过使用新材料，设计新器件结构等不断提高光电器件的性能。抗反射膜作为光电器件重要的组成部分，自然是研究的热点。除了探索一维结构的多层抗反射膜以外，已提出了二维甚至三维结构的抗反射膜，其中包括了光子晶体抗反射膜。人们可通过设计光子晶体的参数使光子晶体抗反射膜能在光电器件的工作波段上有较好的减透增反效果，提高器件的性能。

合适的光子晶体制备手段应能实现快速、灵活地制备具有一定面积的纳米周期光子晶体结构。本文对三种制备方法进行了研究：胶体微球刻蚀法、激光全息光刻法与激光干涉光刻法。胶体微球刻蚀法是一种通过微球自组装形成掩膜的纳米刻蚀技术，它可制备大面积的纳米光子晶体结构，但是胶体微球刻蚀法同时也存在制备时间较长（采用重力沉积法自组装），且制备的光子晶体结构不够均匀等缺点；激光全息光刻法的特点通过全息光学元件（HOE）可快速制备大面积的光子晶体结构，但是受限于 HOE，激光全息光刻法无法灵活地制备多种周期的光子晶体；相对于前两种光子晶体制备方法，激光干涉光刻法的制备时间短，所制备的光子晶体参数灵活可调，非常适合用于研究制备光子晶体抗反射膜。因此，我们以激光干涉光刻法作为光子晶体的制备手段进行了深入的研究。

我们选择洛埃镜干涉仪作为激光干涉光刻法的实验装置，采用双光束两次曝光的方法制备周期为 700nm 的二氧化硅（SiO₂）二维阵列结构的光子晶体。论文对激光干涉光刻法的原理以及曝光后形成的正性光刻胶模型进行了深入的研究，分析结果为曝光显影后的曝光模型为上窄下宽的纳米柱点阵结构。

通过选择正性光刻胶 S1813 与负性光刻胶 N1407，我们制备了两种形貌的光子晶体，但结果发现，曝光后的正性光刻胶在电感耦合等离子刻蚀技术（ICP）的刻蚀下易发生脱胶现象，所制备纳米柱顶端呈锯齿状，光子晶体均匀性较差。而 N1407 制备的孔洞阵列光子晶体形貌较好。通过对孔洞结构的光子晶体进行透光率的测量，发现入射波长为 1180nm 及附近的波段时，光子晶体表现出增透减反的效果，并随着入射光角度的变化，光子晶体增透减反的比例以及波长范围呈

现不同变化。论文最后还对正入射时的增透减反效果用有效折射率的理论进行了说明。

关键词：激光干涉光刻法；抗反射膜；光子晶体

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

With the development of Optoelectronics, various kinds of photoelectric devices, such as light emitting diode, solar cell and photo detector, have been widely used in our life. As one of the important methods for improving performance of the photoelectric devices, anti-reflective coatings (ARCS) have drawn considerable interests. High-quality ARCS with different structures have been put forward. Among them, photonic crystal ARCS takes advantages over other ARCS due to its unique optical characteristics. It can be designed for the reduction of reflection or the improvement of the transmission in specified spectral region.

We have explored three kinds of methods for the production of photonic Crystal: Colloidal Lithography, Holographic Lithography and Laser Interference Lithography (short for LIL). Colloidal lithography adopts a simple and flexible self-assembly process using latex microspheres to produce a particle mask for the fabrication of photonic crystal. It enables large areas of nanoparticles array. However, Colloidal Lithography would take quite a long time for the self-assembly process (deposition by gravity). Moreover the photonic crystal's surface feature exhibits low uniformity compared to other photonic crystals fabricated by Holographic lithography and LIL. Holographic Lithography has the advantages of low cost, short fabrication period (via holographic optical element (HOE)) and being able to produce large area photonic crystals with good uniformity. But a piece of HOE is corresponding to one kind of photonic crystal with specified lattice constants. Therefore Holographic lithography is not flexible when the adjustments of the photonic crystal's lattice constants are needed. LIL is able to achieve maskless nanolithography at a high speed with low system investment. It makes the change of the period of photonic crystal easily. Therefore, although compared to other two fabrication technics, LIL enables

relatively small areas, it is the most suitable technics for the further researches in ARCS fabrication.

The system used is Lloyd's mirror setup, which gives a robust and flexible system as compared to other LIL designs. In this paper, we discussed the basic principle of LIL and analyzed the model of the exposed photoresist layer. After two-times-exposure by LIL, positive photoresist layer with nano-rod arrays periodic structures has been formed on the surface of substrate.

We fabricated SiO₂ photonic crystal layers with different kinds of structures via the using S1813, the positive photoresist and N1407, the negative photoresist and the designed period of these two kinds of photonic crystals is 700nm. The SEM images show that the nano-rods arrays photonic crystal layer's surface feature isn't well due to the drop-off of the positive photoresist from the top of the nano-rod under the Inductively Coupled Plasma (ICP) etching. And the SiO₂ photonic crystal with nano-holes arrays period structures presented well surface feature. We also measured the transmittance of the nano-holes arrays photonic crystal layer. The measured data indicated that, compared to SiO₂ layer, the photonic crystal layer had lower reflection around 1180nm.

Key Words: Laser Interference; Antireflection Layer; Photonic Crystal

目录

第一章 绪论	1
● 1.1 单层膜结构	2
● 1.2 多层膜结构	3
● 1.3 微结构薄膜	4
● 1.4 光子晶体概述	7
● 1.5 光子晶体的应用	9
第二章 光子晶体制备方法	12
● 2.1 胶体微球刻蚀法	12
● 2.1.1 实验工艺	- 12 -3
● 2.1.2 实验结果及分析	- 13 -4
● 2.2 激光全息光刻法	- 14 -4
● 2.2.1 实验工艺	- 15 -6
● 2.2.2 实验结果及分析	- 17 -7
● 2.3 激光干涉光刻法	19
第三章 激光干涉光刻法	19
● 3.1 干涉的基本原理	19
● 3.2 双光束干涉材料表面光强分布	- 20 -0
● 3.3 衬比度	- 21 -2
● 3.4 激光干涉光刻实验装置	- 22 -3
● 3.4.1 双光束干涉仪	- 23 -3
● 3.4.2 洛埃镜干涉仪	- 24 -4
● 3.5 双光束两次曝光制备二维光子晶体	- 26 -6
● 3.6 光刻胶曝光模型简易分析	- 28 -8
● 3.6.1 光栅结构曝光模型分析	- 28 -8
● 3.6.2 双光束两次曝光曝光模型分析	- 30 -0
● 3.6.3 实际曝光模型分析	- 31 -1
● 3.6.4 二维点阵结构曝光不足的光刻胶分析	- 33 -3
第四章 实验工艺	- 34 -4

● 4.1 样品准备	- 35 -5
● 4.2 PECVD 生长 SiO_2 薄膜	- 36 -6
● 4.3 涂胶	- 36 -6
● 4.3.1 光刻胶的选择.....	- 36 -6
● 4.3.2 涂胶工艺.....	- 38 -8
● 4.4 激光干涉曝光.....	39
● 4.4.1 激光光源的要求.....	39
● 4.4.2 激光器的选择.....	- 40 -0
● 4.4.3 曝光步骤.....	- 40 -0
● 4.5 图形转移	- 41 -1
第五章 实验结果分析	- 44 -4
● 5.1 光子晶体形貌分析.....	- 44 -4
● 5.1.1 S1813 正胶制备的二维光子晶体	- 44 -4
● 5.1.2 N1407 负胶制备的二维光子晶体	- 46 -5
● 5.2 光子晶体透射率.....	- 47 -7
第六章 总结	- 53 -2
参考文献.....	- 55 -5

TABLE OF CONTENTS

Chapter 1 INTRODUCTION.....	1
● 1.1 Monolayer Antireflection Layer	2
● 1.2 Multilayer Antireflection Layer	3
● 1.3 Antireflection Layer with Nanostructures.....	4
● 1.4 Photonic Crystal	7
● 1.5 Application of Photonic Crystal.....	9
Chapter 2 FABRICATION OF PHOTONIC CRYSTAL	- 11 -2
● 2.1 Colloidal Lithography	- 12 -2
● 2.1.1 Processes.....	- 12 -3
● 2.1.2 Results	- 13 -4
● 2.2 Holographic Lithography.....	- 14 -4
● 2.2.1 Processes.....	- 15 -6
● 2.2.2 Results	- 17 -7
● 2.3 Laser Interference Lithography.....	19
Chapter 3 LASER INTERFERENCE LITHOGRAPHY	19
● 3.1 Principle of Interference	19
● 3.2 Light Intensity Distribution	- 20 -0
● 3.3 Contrast Ratio	- 21 -2
● 3.4 Experimental Set-up.....	- 22 -3
● 3.4.1 Dual Beam Interferometer	- 23 -3
● 3.4.2 Lloyd's Mirror Interferometer.....	- 24 -4
● 3.5 Fabrication of 2D Photonic Crystal.....	- 26 -6
● 3.6 Photoresist Models	- 28 -8
● 3.6.1 Photoresist Model with Grating Patterns	- 28 -8
● 3.6.2 Photoresist Model with Array Patterns.....	- 30 -0
● 3.6.3 Experimental Photoresist Model	- 31 -1
● 3.6.4 Underexposed Photoresist Model With Array Patterns.....	- 33 -3
Chapter 4 PROCESSES OF LASER INTERFERENCE LITHOGRAPHY	- 34 -4

● 4.1 Process of Substrate.....	- 35 -5
● 4.2 Growth of SiO ₂ Layer	- 36 -6
● 4.3 Spin Coating	- 36 -6
● 4.3.1 Photoresists.....	- 36 -6
● 4.3.2 Processes.....	- 38 -8
● 4.4 Laser Interference Lithography.....	39
● 4.4.1 Laser Souce.....	39
● 4.4.2 Laser Device	- 40 -0
● 4.4.3 Processes of Exposure.....	- 40 -0
● 4.5 ICP Etching	- 41 -1
Chapter 5 MEASUREMENT OF SiO ₂ PHOTONIC CRYSTAL ANTIREFLECTION LAYER	- 44 -4
● 5.1 Patterns of SiO ₂ Photonic Crystal	- 44 -4
● 5.1.1 Nano-rods array SiO ₂ Photonic Crystal.....	- 44 -4
● 5.1.2 Nano-holes array SiO ₂ Photonic Crystal	- 46 -5
● 5.2 Characteristics of Transmittance	- 47 -7
Chapter 6 SUMMARY AND FUTURE WORK	- 53 -2
ACKNOWLEDGMENTS	- 55 -5

第一章 绪论

随着光电技术的发展,越来越多的半导体光电器件应用于生活中的各个领域,包括太阳能电池、LED 发光二极管、半导体光电探测器等,无不深刻影响着我们的生活。随着科技的进步,人们对光电器件的性能提出了更高的要求,除了探索新的衬底材料与设计新的器件结构外,还可通过在器件表面制备抗反射膜提高光电器件的性能。抗反射膜又称为增透膜,顾名思义,它的主要功能是减少或消除材料表面的反射,从而实现光透过率的增加。抗反射膜在 LED、光电探测器、太阳能电池等领域具有广泛的应用,通过提高器件对光的透过率,能有效改善 LED 的发光效率、提高光电探测器的灵敏度、提高太阳能电池对太阳能的利用效率等。因此,抗反射膜对光电器件来说有着非常重要的意义。

抗反射膜最早于 1817 年由德国科学家 Fraunhofer 偶然制得,他发现用浓硫酸或硝酸腐蚀后的玻璃,比新玻璃的光通过率更高。这是因为当光学玻璃的表面被腐蚀后,形成了一层粗糙的薄膜结构,这层薄膜结构降低了玻璃对光的反射。经过数百年的发展,抗反射膜已经成为应用最广、产量最大的一种光学薄膜,是光学薄膜技术中重要的研究课题,至今人们仍希望通过寻找新材料、设计新结构、改进制备工艺等方式进一步提高抗反射膜的性能。

● 1.1 单层膜结构

最简单的抗反射膜是单层膜,通过在材料表面制备一层厚度与折射率均匀的光学薄膜实现增反的目的。其原理如图 1-1 所示,当光从空气中入射到衬底材料时,在空气与薄膜、薄膜与衬底材料两个界面上发生反射与折射,形成两束反射光,如果这两束反射光能干涉相消,就可以实现了减小反射的目的。

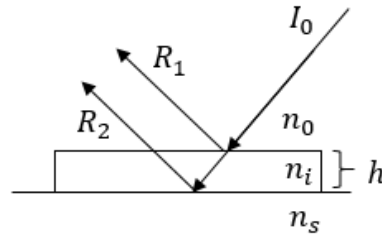
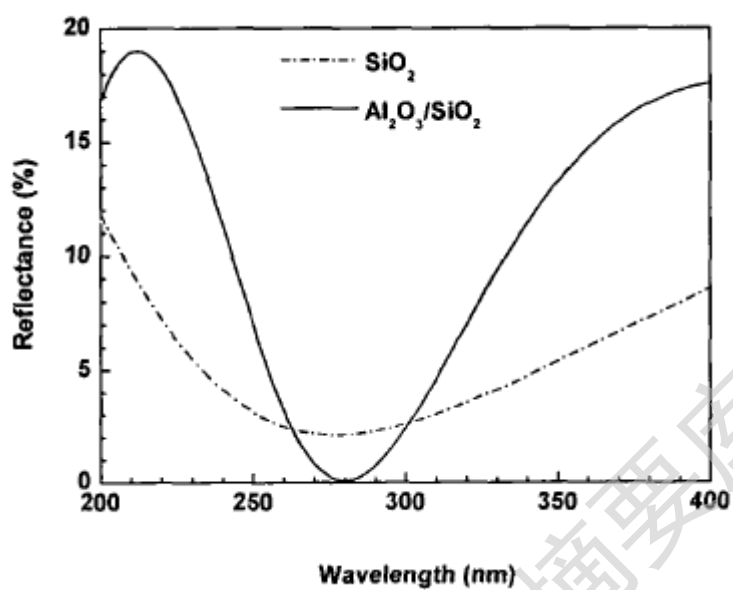


图 1-1 单层抗反射膜原理示意图

要实现两束光干涉相消光强为零必须满足：（1）两光束光强相等，要求薄膜折射率 $n_i = (n_0 \times n_s)^{1/2}$ ，其中空气折射率为 n_0 ，衬底材料折射率为 n_s ；（2）发生干涉相消的条件为： $n_i h = \frac{1}{4}\lambda, \frac{3}{4}\lambda, \frac{5}{4}\lambda, \dots$ 即当薄膜的光学厚度 $n_i h$ 为 $\frac{1}{4}$ 波长的奇数倍时，两束反射光的光程差恰巧使它们干涉相消光强为零^[1]。满足条件的单层薄膜称为 $\frac{1}{4}$ 波长膜，理论上 $\frac{1}{4}$ 波长膜可以将某一特定波长的入射光反射率将至最低，同时，该波长附近的入射光反射率也将显著降低。但是在很多情况下，一些制备手段难以精确控制所制备的薄膜厚度，同时也受限于材料本身的折射率，所制备的光学薄膜无法严格满足干涉相消光强为零条件。而且单层膜对入射光的波长与入射角度有严格的限制，较难实现宽波长范围的抗反射。

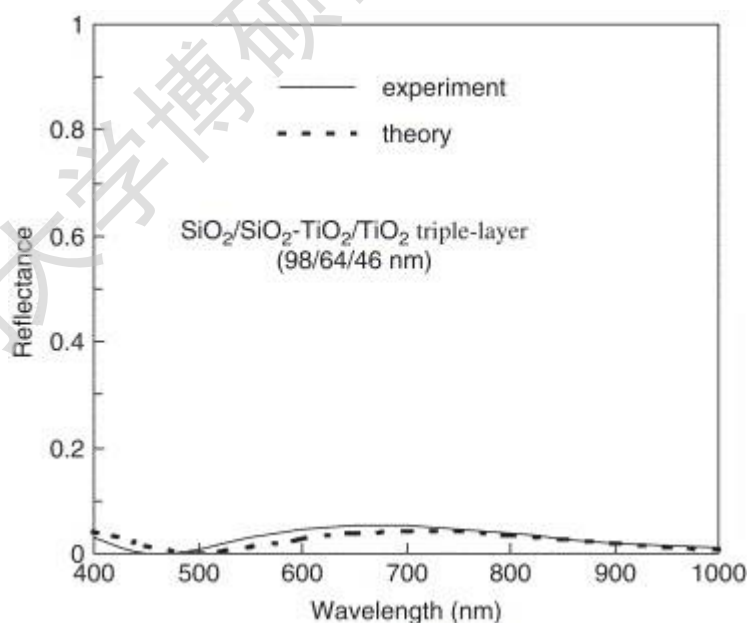
●1.2 多层膜结构

多层膜是另一种结构的抗反射膜，其中，最常见的多层膜为双层抗反射膜。图 1-2 为张峰等人设计的在 4H-SiC 上制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 双层抗反射膜^[2]与单层 SiO_2 光学薄膜的反射率曲线图，可以发现：（1）在设计的光盲区中心波长 280nm 处，采用 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 双层膜（反射率为 0.071%）实现了比单层 SiO_2 薄膜（反射率为 2.1%）更小的反射率；（2）中心波长以外的波段，双层膜反射率反而不如单层膜的好，其曲线呈 V 形。



张锋, 4H-SiC 基紫外探测器减反射膜设计, 2008

图 1-2 张峰等人在 4H-SiC 衬底上设计制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 多层膜与单层 SiO_2 薄膜反射率曲线



Shui-Yang Lien, Tri-layer antireflection coatings ($\text{SiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{TiO}_2$) for silicon solar cells using a sol-gel technique, 2006.

图 1-3 Shui-Yang Lien 等人在太阳能电池上设计制备的 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{TiO}_2$ 三层抗反射膜反射率曲线

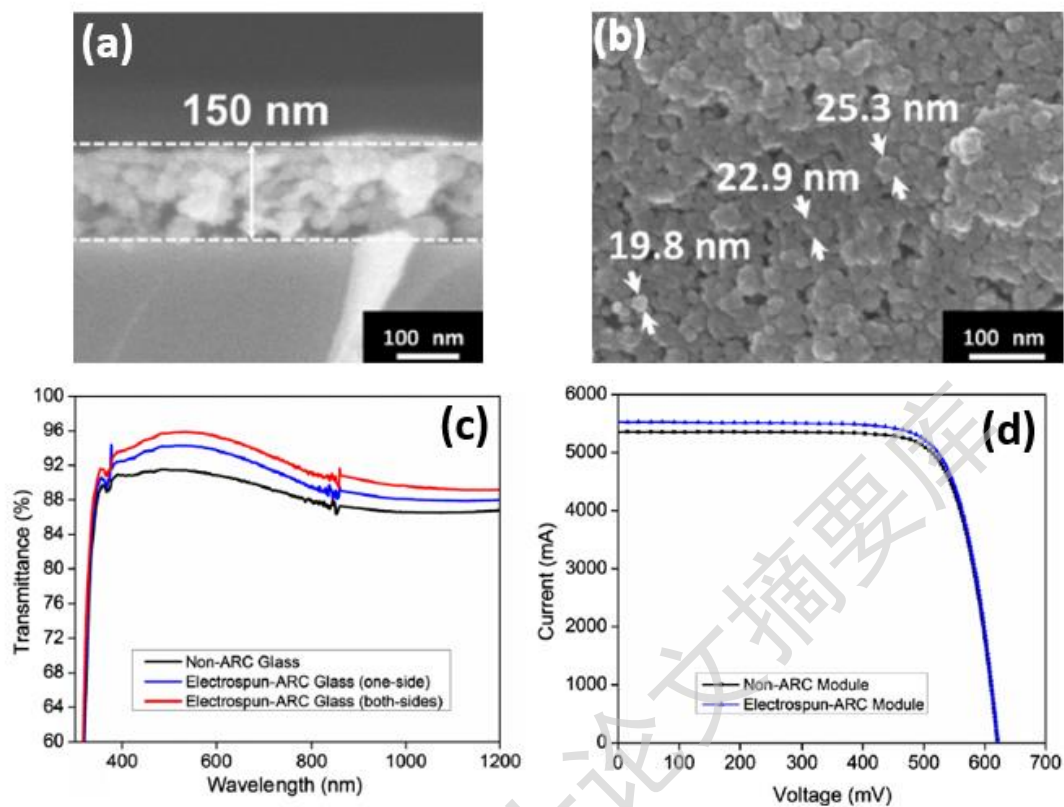
通过继续增加光学薄膜的层数，可进一步改善抗反射膜的性能。例如 Shui-Yang Lien 等人设计的在硅太阳能电池上制备的 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{TiO}_2$ 三层抗反射膜^[3]，实现了在 400nm-1000nm 宽波段优异的抗反射效果。然而，多层抗反射膜制备工艺较复杂，材料选择难度高，同时由于多层膜存在附着性、稳定性、膨胀失配等因素，限制多层抗反射膜的应用与发展。

●1.3 微结构薄膜

由于单层抗反射膜与多层抗反射膜的局限性，近年来，微结构薄膜引起了研究者的兴趣。1962 年，C. G. Bernhard 与 W. H. Miller 等人发现^[4]蛾的复眼呈特殊的微纳结构：微米级的小眼以六角晶格的形式有序排列，凸起的微结构相当于折射率连续变化的介质层，能很好地减少入射光的反射。受到飞蛾复眼结构的启发，对微结构抗反射薄膜的研究迅速发展起来。

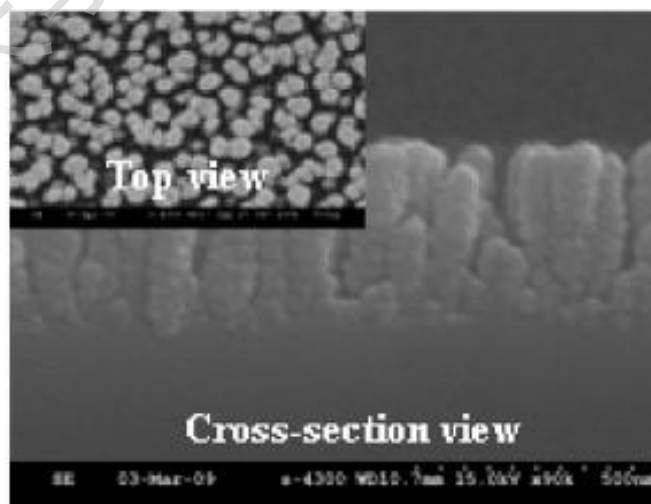
目前，根据微结构的形貌特点主要可以分为：无序的微结构薄膜和有序的微结构薄膜（光子晶体）。无序的微结构薄膜主要通过随机的刻蚀或生长技术使材料表面粗化，形成不规则的微纳米结构。而有序微结构的制备通常需用掩模板，将规则的周期性纳米图形通过刻蚀或生长的方法将结构转移到薄膜上。两种结构在光电器件上均有广泛的应用，都能实现器件对入射光反射率的减小或光提取效率的增加。

无序结构的特点在于制备面积大，结构尺寸小。图 1-4 为 Hemant Kumar Raut 等人通过电纺丝生长的多孔结构 SiO_2 抗反射膜^[5]，薄膜表面微粒的尺度可小至 20nm 左右，整体厚度仅为 150nm，所制备的面积可达 $20 * 20\text{cm}^2$ 。通过在玻璃表面生长单面与双面 SiO_2 纳米结构抗反射膜，并测量它们的透射率，可以发现，单面与双面 SiO_2 多孔纳米结构抗反射膜可以使入射光透射率分别提高至 94.3% 与 96%，并在可见光与红外波段实现宽波段的增透效果（如图 1-4（c））。通过在太阳电池上制备 SiO_2 多孔纳米结构抗反射膜，使太阳能电池的短路电流提高了 3%（图 1-4（d））。



Hemant Kumar Raut, Porous SiO₂ anti-reflective coatings on large-area substrates by electrospinning and their application to solar modules, 2013

图 1-4 (a) 无 SiO₂/单层多孔 SiO₂薄膜/双层多孔 SiO₂薄膜的石英片透射率曲线; (b)、(c) 多孔 SiO₂薄膜 SEM 图



K.M.A. Sobahan, Nanostructured porous SiO₂ films for antireflection coatings, 2011

图 1-5 K.M.A. Sobahan 等人制备的 SiO₂ 纳米柱 SEM 图

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库